

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80103126.1

(51) Int. Cl.³: **C 25 C 3/12**
C 25 C 7/02

(22) Anmeldetag: 04.06.80

(30) Priorität: 20.07.79 DE 2929346
05.01.80 DE 3000294

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.81 Patentblatt 81/4

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: C. CONRADTY NÜRNBERG GmbH & Co KG
Grünthal 1-6
D-8505 Röthenbach a.d. Pegnitz(DE)

(72) Erfinder: Zöllner, Dieter H., Dr.
Händelstrasse 19
D-8501 Schwaig b. Nürnberg(DE)

(72) Erfinder: Zöllner, Christine M., Dr.
Händelstrasse 19
D-8501 Schwaig(DE)

(72) Erfinder: Koziol, Konrad R.
Kirchhoffstrasse 16
D-8505 Röthenbach a.d.P.(DE)

(72) Erfinder: Pilbrow, Malcolm F., Dr.
Kuhnhof 43
D-8560 Lauf a.d. Pegnitz(DE)

(72) Erfinder: Lauterbach-Dammier, Inge, Dr.
Peter-Vischer-Strasse 15
D-8500 Nürnberg(DE)

(74) Vertreter: Tischer, Herbert, Dipl.-Ing. et al,
Patentanwälte Dipl.-Ing. Herbert Tischer Dipl.-Ing.
Wolfgang Kern Albert-Rosshaupter-Strasse 65
D-8000 München 70(DE)

(54) Regenerierbare, formstabile Elektrode für Hochtemperaturanwendungen.

(57) Die Erfindung betrifft eine regenerierbare, formstabile Elektrode für Hochtemperaturanwendungen, insbesondere für die Schmelzelektrolyse, welche Elektrode eine hohe elektrochemische Aktivität, einen geringen elektrischen Innenwiderstand sowie eine hohe Lebensdauer aufweist, und darüberhinaus leicht regenerierbar ist. Diese Elektrode ist aus einer Anzahl Rohren, Stäben und/oder Platten gebildet, welche jeweils eine Vorzugsrichtung übereinstimmend mit der Stromführungsrichtung aufweisen. Die Rohre, Stäbe und Platten bestehen aus einem Verbundwerkstoff aus anorganischen, den elektrischen Strom leitenden Fasern und wenigstens einem elektrochemisch aktiven Material, wobei die Fasern mit ihrer Langsrichtung im wesentlichen in dieser Vorzugsrichtung angeordnet sind und in erheblichem Umfang dazu beitragen, die gleichmäßige und gute Verteilung des Stromes innerhalb der Elektrode vorzunehmen, und den Strom in der gewünschten Weise zur aktiven Fläche an der äußeren Deckschicht der Fasern leiten.

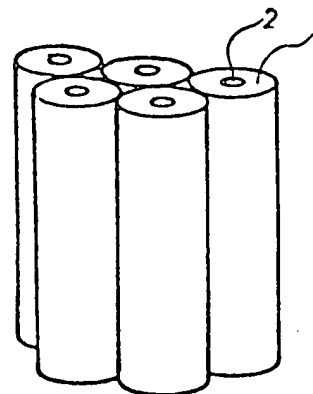


Fig. 1

Regenerierbare, formstabile Elektrode für
Hochtemperaturanwendungen

Die Erfindung betrifft eine regenerierbare, formstabile Elektrode für Hochtemperaturanwendungen, insbesondere für die Schmelzflußelektrolyse.

Bei der elektrolytischen Erzeugung von Aluminium,
5 Magnesium, Natrium, Lithium und anderen Metallen
sowie Verbindungen in technischem Maßstab werden
heute vornehmlich Kohlenstoffelektroden aus
amorpher Kohle oder Elektrographit verwendet. Diese
Elektroden dienen hauptsächlich der Stromführung;
10 darüberhinaus können sie aktiv an Elektrodenreak-
tionen beteiligt sein, etwa wie bei der Aluminium-
erzeugung. Der tatsächliche Elektrodenverbrauch

liegt in allen Anwendungsfällen weit über dem theoretisch vorgesehenen, was vor allem auf der Oxydationsanfälligkeit von Kohlenstoff bei höheren Temperaturen beruht. Man kann davon ausgehen, daß bei einem jährlichen Gesamtverbrauch von ca. 10 Mio t Kohlenstoff-Elektroden ca. 3 Mio t nutzlos durch Luftoxydation abgebrannt werden. Versuche, den Verbrauch durch oxydationshemmende Imprägnierung und Schutzüberzüge entscheidend zu senken, hatten nur geringen Erfolg.

Im Hinblick auf die steigenden Kosten für Graphit und Elektrodenkohlenstoff resultiert daraus ein Bedarf nach formstabilen Elektroden, die sich weniger verzehren.

- 15 Für Elektrodenanwendungen sind bereits eine Reihe keramischer Werkstoffe vorgeschlagen worden; vgl. beispielsweise die britische Patentschrift 1 152 124 (vorwiegend stabilisiertes Zirkonoxid), die US-Patentschrift 4 057 480 (im wesentlichen Zinn(IV)oxid),
20 die deutsche Offenlegungsschrift 27 57 808 (im wesentlichen Siliciumcarbid-Ventilmetallborid-Kohlenstoff), die südafrikanische Patentanmeldung 77/1931 (Yttriumoxid mit Oberflächenschichten aus Elektrokatalysatoren) oder die deutsche Offenlegungsschrift 24 46 314
25 (keramisches Grundmaterial mit Überzug aus Spinellverbindungen).

Die meisten keramischen Werkstoffe weisen auch nach Zusatz leitfähigkeitssteigernder Komponenten häufig nur eine mäßige bis mittlere elektrische Leitfähigkeit auf. Dies kann bei der Anwendung als Elektrodenmaterial hingenommen werden, solange die Elektrodenabmessungen gering, insbesondere der Strompfad kurz ist, wie das bei Elektroden für wässrige Elektrolyten zumeist der Fall ist. Elektrisch gut leitende Hochtemperaturkeramiken mit der zu fordernden chemischen Beständigkeit sind recht teure Werkstoffe.

Die klassische Hochtemperaturelektrode aus graphitischem oder nicht-graphitischem Kohlenstoff hat meistens die Form eines Zylinders oder eines Rechteckblockes, jeweils mit erheblichen Abmessungen; die Abmessungen für typische Elektroden zur Magnesiumerzeugung betragen 80 x 40 x 1800 mm; Elektroden für die Aluminiumerzeugung können Abmessungen bis zu 2250 x 750 x 950 mm aufweisen. Die Herstellung derartiger Massivblöcke aus den genannten keramischen Werkstoffen ist teuer und schafft erhebliche Schwierigkeiten hinsichtlich der Temperaturwechselbeständigkeit und des elektrischen Innenwiderstandes.

Weiterhin ist die Lebensdauer der genannten keramischen Werkstoffe unter typischen Schmelzelektrolysebedingungen infolge der hohen Temperaturen, der auftretenden aggressiven Medien und/oder der hohen Strombelastung begrenzt. In der Praxis werden Abnutzungsraten zwischen 0,7 und 10 g pro 100 h Elektrolysedauer fest-

gestellt. Im Hinblick auf die hohen Anlagekosten besteht der Wunsch, die Lebensdauer von Elektroden für Hochtemperaturanwendungen zu erhöhen. Selbst bei gesteigerter Lebensdauer ist es wünschenswert, 5 die Elektrode regenerierbar auszugestalten, worunter die erneute Anbringung von bzw. Beschichtung mit keramischem Material verstanden wird.

Davon ausgehend besteht die Aufgabe dieser Erfindung darin, eine neuartige Elektrode für Hoch- 10 temperaturanwendungen, insbesondere die Schmelzelektrolyse bereitzustellen, welche Elektrode eine höhere elektrochemische Aktivität, einen geringeren elektrischen Innenwiderstand sowie eine höhere Lebensdauer aufweist, und welche Elektrode 15 darüberhinaus leicht regenerierbar ist.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe ist eine Elektrode mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Elektrode ergeben sich 20 aus den Unteransprüchen.

Die Realisierung der Erfindung beruht hauptsächlich auf zwei Gesichtspunkten, nämlich

- a) der Anwendung eines besonderen Elektrodenwerkstoffes; und
- 25 b) der aus diesem besonderen Elektrodenwerkstoff resultierenden Möglichkeit der Formgebung.

Der erfindungsgemäß vorgesehene Elektrodenwerkstoff ist ein Verbundwerkstoff aus anorganischen, den elektrischen Strom leitenden Fasern und wenigstens einem elektrochemisch aktiven Material.

- 5 Als Faserwerkstoff kommen typischerweise Kohlenstoff, Bor, Carbide wie Siliciumcarbid, Tantalcarbid oder Wolframcarbid, sowie unterstöchiometrische Carbide von Tantal und Niob, gegebenenfalls im Gemisch mit Kohlenstoff, in Betracht. Diese Faserwerkstoffe können in monokristalliner oder polykristalliner Form vorliegen und gewährleisten aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit einen geringen elektrischen Widerstand über die gesamte Faserlänge. Diese Fasern sind in erheblichem Umfang dazu bestimmt, die gleichmäßige und gute Verteilung des Stromes innerhalb der Elektrode vorzunehmen, und den Strom in der gewünschten Weise zur aktiven Fläche an der äußeren Deckschicht der Fasern zu leiten.

- Als elektrochemisch aktives Material kommen vor allem hochschmelzende, chemisch beständige, elektrische Ladung transportierende Stoffe in Betracht, beispielsweise Metalle carbide, Metallboride, Metallnitride und gegebenenfalls auch elementares Metall, hier insbesondere Tantal und Tantalverbindungen, wie Tantalcarbid und Tantaloxid, ferner bestimmte Bariumtitanate oder ausgewählte "Cermet"-Materialien aus zwei verschiedenen Metallen und einem Übergangsmetalloxid. Diese elektrochemisch aktiven Materialien können als Beschichtung auf den Fasern aufgebracht sein, oder die Fasern können in eine Einbettmasse aus einem oder mehreren elektrochemisch aktiven Materialien eingebettet sein, oder die mit elektrochemisch aktivem Material beschichteten Fasern können in eine

Einbettmasse aus gleichem oder unterschiedlichem elektrochemisch aktiven Material eingebettet sein.

Die Fasern weisen vorzugsweise erhebliche Länge in der Größenordnung von einigen cm bis zu der max. Elektrodenabmessung auf, und sind im wesentlichen einheitlich im Verbundwerkstoff angeordnet, so daß der Verbundwerkstoff eine Vorzugsrichtung aufweist, welche der Faserlängsrichtung entspricht. Damit weist der Verbundwerkstoff in dieser Vorzugsrichtung einen besonders geringen elektrischen Widerstand auf.

Dank der hohen elektrischen Leitfähigkeit und hohen Festigkeit erlaubt dieser Verbundwerkstoff das Abgehen von der bisher üblichen Massivbauweise bei der Herstellung von Hochtemperaturelektroden. Vielmehr sind erfindungsgemäße Elektroden aus einer Anzahl Rohre, Stäbe und/oder Platten gebildet, welche Rohre, Stäbe und Platten ihrerseits aus dem Verbundwerkstoff bestehen und eine relativ geringe Wandstärke aufweisen. Diese Bauweise gewährleistet bei verringertem Materialbedarf eine erheblich vergrößerte aktive Elektrodenoberfläche. Beispielsweise können die Rohre, Stäbe und Platten ihrerseits einen porösen, durchbrochenen oder netzartigen Aufbau besitzen, woraus eine besonders große Fläche für den Stromtransport zwischen Elektrolyt und Elektrode resultiert, was wiederum die lokale Stromdichte vermindert und die Lebensdauer der Elektroden erhöht. Die einzelnen Elek-

trodenelemente können bei geringem Aufwand mittels herkömmlicher Formen, Werkzeuge und dgl. gefertigt werden, und dann zu der jeweils geforderten Elektrodenform zusammengefaßt werden. Damit kann die erfindungsgemäße Elektrode besonders einfach an die verschiedenen Schmelzelektrolysen angepaßt werden und erlaubt vielseitige Hochtemperaturanwendungen.

Nachfolgend wird die Erfindung im einzelnen anhand von bevorzugten Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen erläutert; es zeigt:

- Fig. 1 einen Ausschnitt aus einer erfindungsgemäßen Elektrode, die aus einer Kombination von dickwandigen Rohren 1 besteht. Das Rohrinne 2 ist hohl und erlaubt die Zuführung bzw. Ableitung von Gasen. Benachbarte Rohre 1 berühren sich an der Rohraußenwand und sind dort miteinander verbunden, beispielsweise durch eine Sinterverbindung.
- Fig. 2 einen Ausschnitt aus einer erfindungsgemäßen Elektrode, die aus einer Anzahl Sechskantstäbe 3 gebildet ist. Benachbarte Sechskantstäbe liegen längs entsprechender Seiten aneinander an, so daß ein Block, eine Reihe oder eine sonstige, eine große Oberfläche gewährleistende Anordnung erhalten wird. Durch Weglassen einzelner Sechskantstäbe innerhalb des Blockes können Kanäle für eine geregelte Gasführung geschaffen werden.

- Fig. 3 einen Ausschnitt aus einer erfindungsgemäßen Elektrode, die aus einer Kombination einander berührender Rundstäbe 4 und Rohre 1 gebildet ist.
- 5
- Fig. 4 eine andere Ausführungsform erfindungsgemäßer Elektroden, bestehend aus einer Kombination von Platten 5 und dünnwandigen Rohren 6. Die Rohre 6 halten die Platten 5 im Abstand zueinander; sämtliche Elektroden-elemente sind längs ihrer Berührungsflächen miteinander verkittet.
- 10
- Fig. 5 eine weitere Ausführungsform erfindungsgemäßer Elektroden, bestehend aus einer Platte 7, von deren Hauptfläche eine Anzahl Rundstäbe 8 rechtwinklig abstehen. Die anliegenden Stirnflächen der Rundstäbe 8 sind mit der Plattenhauptfläche elektrisch leitend verbunden, so daß die Platte 7 eine gleichmäßige Stromzuführung zu den einzelnen Rundstäben 8 gewährleistet.
- 15
- 20
- 25
- Fig. 6 eine weitere Ausführungsform erfindungsgemäßer Elektroden, bestehend aus einer Kombination von Platten 9 und Rundstäben 10. Die in ihren Abmessungen übereinstimmenden Platten 10 sind zu einem Stapel zusammengefaßt
- 30

und weisen fluchtende Bohrungen auf, in welche die Rundstäbe 10 eingesetzt sind. Die Rundstäbe 10 dienen der Halterung und besorgen die Stromzuführung zu jeder einzelnen Platte 9.

Fig. 7

in einer Schnittdarstellung die Anordnung der Fasern innerhalb eines Rundstabes 4. Ersichtlich sind die einzelnen Fasern, Drähte, Faserbündel oder Drahtbündel 11 gleichmäßig über die Querschnittsfläche verteilt und verlaufen im wesentlichen parallel zur Längsachse des Rundstabes 4. Die einzelnen Fasern 11 od. dgl. sind in das elektrochemisch aktive Material 12 eingebettet.

Fig. 8

eine Schnittdarstellung eines weiteren Rundstabes 4', der eine Kernzone 13 und eine konzentrisch dazu angeordnete Mantelzone 14 aufweist. Über die Querschnittsfläche der Kernzone 13 sind gleichmäßig Fasern, Drähte, Faserbündel oder Drahtbündel 11 verteilt, die im wesentlichen parallel zur Längsachse des Rundstabes 4' verlaufen. Das die Fasern 11 od. dgl. umgebende elektrochemisch aktive Material 12 in der Kernzone 13 unterscheidet sich vom elektrochemisch aktiven Material der Mantelzone 14, welche frei von Fasern 11 od. dgl. ist.

Fig. 9

5

10

in schematischer Darstellung eine erfindungsgemäße Elektrode in Form des dickwandigen Rohres 1, dessen Wand aus elektrochemisch aktivem Material besteht, in das beschichtete Kurzfasern 15 eingebettet sind. Die Beschichtung 16 auf dem Faserkern 17 kann aus einer haftvermittelnden Zwischenschicht oder aus einem elektrochemisch aktiven Belag bestehen. Die Kurzfasern 15 sind in Wirrfaserlage innerhalb der Einbettmasse aus elektrochemisch aktivem Material verteilt.

15 Fig. 10

20

eine Schnittdarstellung eines dünnwandigen Rohres 6. Die Rohrwand besteht aus einem Verbundwerkstoff aus Fasern und elektrochemisch aktivem Material. Die einzelnen Fasern, Drähte, Faserbündel oder Drahtbündel 11 sind gleichmäßig über die Querschnittsfläche der Rohrwand verteilt und verlaufen im wesentlichen parallel zur Rohrlängsachse.

25 Fig. 11

die Schnittdarstellung eines Sechskant-Stabes 3, der analog zum Rundstab 4 nach Fig. 7 aufgebaut ist. Wiederum verlaufen die Fasern 11 od. dgl. parallel zur Stablängsachse

und sind in das elektrochemisch aktive Material 12 eingebettet.

Fig. 12 eine Vorstufe bei der Fertigung einer
erfindungsgemäßen Elektrode in Form
5 einer weiteren Ausführungsform eines
dünnwandigen Rohres. Hier ist ein end-
loser Faserstrang 18 fortlaufend schrau-
benförmig um einen später entfernbaren
Dorn 19 gewickelt. Auf der Dornmantel-
10 fläche wird nachfolgend elektrochemisch
aktives Material aufgebracht und darin
die Faserstrangwindungen eingebettet.
Nach der Aushärtung des elektrochemisch
aktiven Materials wird der Dorn 19
15 entfernt.

Die Elektrodenelemente der dargestellten und wei-
terer erfindungsgemäßer Elektroden bestehen aus
dem erfindungsgemäß vorgesehenen Werkstoff, näm-
lich einem Verbundwerkstoff aus anorganischen,
20 den elektrischen Strom gut leitenden Fasern und
wenigstens einem elektrochemisch aktiven Material.

Geeignete Fasern sind handelsüblich zugänglich, bei-
spielsweise in der Form von Kohlenstofffasern,
wie sie von Greatlakes Carbon Corporation unter der
25 Handelsbezeichnung "Fortafil" vertrieben werden;
Diese Fasern (Fortafil 3 bzw. 4) besitzen eine Zug-
festigkeit von 2.500 bzw. 2.800 N/mm², eine Dichte

von 1,73 bzw. 1,80 g/cm³ und einen spezifischen elektrischen Widerstand von 18 bzw. 10 Ω mm²/m.

Gut geeignet sind ferner auch die von C. Conradty Nürnberg GmbH & Co. KG unter der

5 Handelsbezeichnung "CECOTEX" vertrie-

benen Kohlenstoff- bzw. Graphitfasern, die beispielsweise in Form von Filz oder Kordel zur Verfügung stehen; Eine solche Cecotex-Kordel weist eine Reißlast von 35 bis 50 N, eine Dichte von
10 0,1 bis 0,4 g/cm³ und einen spezifischen elektrischen Widerstand von etwa 100 bis 200 Ω mm²/m auf.

Zweckmäßigerweise haben geeignete Fasermaterialien einen Schmelz- bzw. Erweichungspunkt zwischen
15 2.300 und 3.600⁰ C, eine Dichte zwischen 1,7 und 19 g/cm³ und eine Biegefestigkeit von etwa 1.500 bis 4.000 N/mm². Typische Eigenschaften brauchbarer Fasermaterialien sind in der folgenden Tabelle angegeben:

20	Fasermaterial	Schmelz- oder Er- weichungs- Temp. (°C)	Dichte (g/cm ³)	Elastizitäts- Modul (N/mm ²)
	Bor/Wolfram	2300	2,70	400.000
25	SiC/Wolfram	2700	3,50	450.000
	Zirkondioxid	2700	4,84	350.000
	Kohlenstoff	3600	1,75 bis 1,95	260.000 bis 380.000
	Kohlenstoff/Bor/ Carbid	3000	2,25	400.000
30	SiC-Whisker	2690	3,21	500.000
	Kohlenstoff-Whisker	4000	2,20	1.000.000

Geeignete Fasermaterialien können in mono-
kristalliner, polykristalliner oder amorpher
Form vorliegen. Beispielhafte monokristalline
Fasern sind die bekannten Whisker, etwa aus
5 Siliciumcarbid (SiC) oder Borcarbid (B_4C),
die infolge ihrer außerordentlichen Festig-
keitswerte neben der elektrischen Leitfähigkeit
auch als strukturtragendes Element bzw. Gerüst-
material dienen. Geeignete polykristalline Fasern
10 können einphasig (ZrO_2 , B_4C) oder mehrphasig
(B/W , $\text{B}_4\text{C/W}$, SiC/W oder TiB_2/W) vorliegen.
Brauchbare amorphe Fasern sind schließlich die
bereits genannten Kohlenstofffasern.

Bevorzugte Fasermaterialien sind Kohlenstoff (C);
15 Bor (B) und/oder Siliciumcarbid (SiC); Tantal-
carbid (TaC) oder Wolframcarbid (WC); ein Gemisch
aus Kohlenstoff und unterstöchiometrischem Tantal-
carbid (TaC_x bis 1); ein Gemisch aus unterstöchio-
metrischem Tantalcarbid (TaC_x bis 1) und unter-
20 stöchiometrischem Niobcarbid (NbC_x bis 1) und
schließlich ein Gemisch aus unterstöchiometrischem
Tantalcarbid (TaC_x bis 1), unterstöchiometrischem
Niobcarbid (NbC_x bis 1) und Kohlenstoff.

Ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung ge-
25 eigneter Fasern ist aus der US-Patentschrift
3 403 008 bekannt. Danach wird vorgeformtes or-
ganisches Polymerisat mit hydrolysierend wirken-
den Metallhalogeniden getränkt, das getränkte
Material unter Erwärmung zur Kohlenstoffstufe, ge-

gegebenenfalls mit Oxideinlagerungen umgesetzt, und das erhaltene Gemisch schließlich zum entsprechenden Metallcarbid umgesetzt. Auf diese Weise werden Fasern, Webware u. dgl. aus Uran-, Wolfram-, Silicium-, Titan-, Zircon- und Borcarbid sowie aus deren Gemischen erhalten.

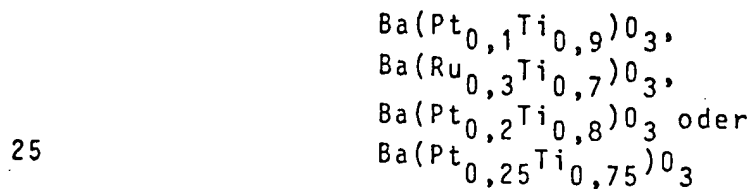
Das Fasermaterial kann in Gestalt von Einzelfasern, Fasersträngen, einem oder mehreren Drähten, Drahtbündeln, Kordeln, Filzen, Geweben oder als Kurzfasern vorliegen. Vorzugsweise sind Faserstränge, Drahtbündel oder Kordeln solcher Länge vorgesehen, daß sich die Fasern oder Drähte ununterbrochen von einem Ende zum anderen Ende der Rohre und Stäbe erstrecken. Zur Herstellung von Platten kann eine Gewebe- oder Filzbahn als Gerüstkörper dienen. Die Herstellung der Fasern und Drähte kann nach üblichen Maßnahmen erfolgen, beispielsweise durch Schmelzspinn-, Extrusions- und Ziehverfahren, an die sich eine thermische Nachbehandlung anschließen kann. Beispielsweise können Oberflächencoatings nachträglich aufgedampft werden, wobei es zu nachgeschalteten Reaktionsvorgängen mit dem Fasermaterial kommen kann.

Neben dem Fasermaterial enthält der erfindungsgemäß vorgesehene Verbundwerkstoff ein oder mehrere elektrochemisch aktive Materialien. Hierunter werden Materialien verstanden, welche die chemische Beständigkeit der Elektroden unter den Hochtemperaturbedingungen

bezüglich der Elektrolyseprodukte gewährleisten,
und für einen guten Stromtransport zwischen Faser-
material und Elektrolyt, Salzschnelze od. dgl.
sorgen. Das elektrochemisch aktive Material ver-
ringert die Überspannung und weist gegebenenfalls
5 zusätzlich katalytische Eigenschaften auf.

Zu geeigneten elektrochemisch aktiven Materialien
gehören Metallcarbide, Metallboride, Metallnitride
und/oder elementares Metall. Hierbei kann das
10 elektrochemisch aktive Material seinerseits aus
einem Gemisch mehrerer Komponenten bestehen sowie
auf den Fasern in Form von mehreren Schichten unter-
schiedlicher Zusammensetzung vorliegen.

Bevorzugte elektrochemisch aktive Materialien sind
15 Tantalcarbid, einzelne oder mehrere Bariumtitanate
und Cermet-Materialien aus zwei Metallen und einem
Übergangsmetalloxid. Geeignete Bariumtitanate sind
in einem Beitrag von J.G. Dickson, L. Katz und
R. Word in J.A.C.S. 83, S. 3026 (1961) beschrie-
20 ben und weisen beispielsweise die nachfolgenden
Zusammensetzungen auf:

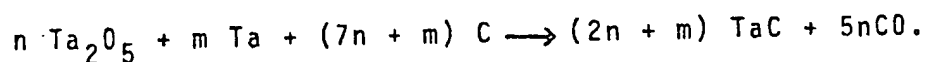


Weitere elektrochemisch aktive Komponenten dieses
Typs sind in der deutschen Offenlegungsschrift
23 54 477 angegeben.

Ein besonders bevorzugtes elektrochemisch aktives Material ist Tantalcarbid, insbesondere als Beschichtung auf Kohlenstofffasern. Tantalcarbid ist im Bereich hoher Temperaturen gegen viele Metallschmelzen und nicht oxidierende Salzschnmelzen beständig, wird dagegen von oxidierenden Salz- und Alkalischnmelzen angegriffen. Bei Temperaturen oberhalb 400⁰C erfolgt an Luft sehr heftige Reaktion mit Sauerstoff; für den Einsatz bei elektrochemischen Hochtemperaturprozessen ist daher eine vorherige Oberflächenoxidation der Gesamtelektrode empfehlenswert.

Die physikalischen Eigenschaften, die chemische Beständigkeit und die elektrochemische Aktivität von Tantalcarbid (TaC) lassen sich durch Verringerung des Kohlenstoffgehaltes beeinflussen, wobei man zu unterstöchiometrischen Tantalcarbiden (TaC_x bis 1) einer Zusammensetzung zwischen Ta₂C (x = 0,5) und TaC (x = 1) entsprechend dem vollbesetzten Gitter kommt. Beispielsweise liegt der Schmelzpunkt von TaC_{0,85} oberhalb von 4000⁰C. Derartige unterstöchiometrischen Tantalcarbide stellen ein besonders bevorzugtes Beschichtungsmaterial dar.

Zur Herstellung können mit Tantal oder Tantaloxid bedampfte oder plasmagespritzte Kohlenstofffasern im Vakuum oder unter Schutzgas auf 1600 bis 1900⁰C erhitzt werden; dabei erfolgt eine Umsetzung entsprechend



Ähnliche Verhältnisse bestehen bei den isotypischen Carbiden von Niob, Molybdän und Wolfram, welche daher ebenfalls geeignete Beschichtungsmaterialien insbesondere für Kohlenstoffasern darstellen.

- 5 Weitere besonders bevorzugte elektrochemisch aktive Materialien sind Cermet-Materialien aus einem Übergangsmetalloxid und zwei verschiedenen Metallen, insbesondere Übergangsmetallen. Gut bewährt haben sich insbesondere ein Cermet aus Nickel, Silber und
10 Yttriumoxid oder ein Cermet aus Nickel, Palladium und Yttriumoxid. Derartige Cermet-Materialien eignen sich insbesondere für die Beschichtung von Zirkondioxidfasern.

- 15 Ferner sind eine Reihe der keramischen Materialien, wie sie in den eingangs genannten Patentpublikationen aufgeführt sind, auch im Rahmen dieser Erfindung als elektrochemisch aktives Material brauchbar; dies trifft beispielsweise für Verbindungen des Typs $\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{Zn} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ zu, wie sie in der US-Patentschrift 4 057 480 beschrieben sind, oder für keramische Werkstoffe aus Yttriumoxid mit wenigstens einem
20 weiteren elektrisch leitenden Oxid, wie sie in der südafrikanischen Patentanmeldung Nr. 77/1931 beschrieben sind; brauchbare keramische Materialien sind
25 ferner in der französischen Patentanmeldung 75.32 354 beschrieben.

- Das erfindungsgemäß vorgesehene elektrochemisch aktive Material schützt das Fasermaterial vor den aggressiven Medien, die unter den Elektrolysebedingungen auftreten, und gewährleistet den Stromtrans-
30

- port zwischen Fasermaterial und Elektrolyt, Salzschmelze od. dgl. Hierzu soll das elektrochemisch aktive Material das Fasermaterial möglichst weitgehend bedecken. Vorzugsweise sollen wenigstens
- 5 40 % der Faseroberfläche bedeckt sein. In der Praxis erweist sich eine gute Oberflächenbedeckung von Fasern, Drähten, Geweben oder Filzen aus anorganischem Material mit keramischen Werkstoffen als schwierig. Vorschläge zur Lösung dieses Problems werden beispielsweise in einem Beitrag in
- 10 Ber.Dt.Keram.Ges. 55, S. 265 (1978) gemacht. Zur Verhinderung eines Fadenbruches von SiC-beschichteten Kohlenstofffasern wird beispielsweise vorgeschlagen, diese in Kieselsäureester einzutauchen
- 15 und an feuchter Luft zu hydrolisieren. Hierbei bildet sich galertartiges SiO_2 , das die Fasern benetzt und die Faserstränge gleichmäßig infiltriert, so daß man bis zu einer 100%igen Faserbedeckung kommen kann. Weiterhin kann die Verwendung
- 20 von Zwischenschichten, insbesondere aus Titannitrid (TiN) zweckmäßig sein; es lassen sich Faserbedeckungen von etwa 75 % erzielen; bei anoxydierten SiC-Fasern lassen sich Faserbedeckungen von etwa 50 bis 80 % der Faseroberfläche erreichen.
- 25 Eine weitere Verbesserung der erfindungsgemäßen Elektroden kann durch die zusätzliche Einbettung von chemisch und thermisch stabilen Carbiden und/oder Nitriden in die Oberfläche der Elektrode mittels Haftvermittler erzielt werden; so können beispielsweise die Carbide von Bor, Titan, Zirkon, Niob,
- 30

Tantal, Thorium sowie die Nitride von Titan, Zirkon, Niob oder Boride von Titan und Zirkon, sowie Oxide von Zirkon oder Edelmetalle wie Platin, Palladium u.dgl. in das elektrochemisch aktive Material eingebettet werden, um dessen elektrochemische Eigenschaften an bestimmte Anforderungen anzupassen.

Nachfolgend sind bevorzugte Kombinationen von Fasermaterial und elektrochemisch aktivem Material angegeben:

- Kohlenstoff-Fasern mit einer Tantalcarbid-Auflage, die erneut mit Tantal überzogen ist, das oberflächlich in Oxid umgewandelt ist;
- 15 Kohlenstoff-Fasern mit einer Tantalcarbid-Auflage und einer weiteren Deckschicht aus Cermet-Material, beispielsweise aus Platin/Tantaloxid, Platin/Tantalcarbid, Platintitandiborid oder ähnlichen Cermet Materialien, bei denen Platin
- 20 durch andere Metalle der Platingruppe ersetzt ist;
- Wolfram-Carbid-drähte, die mit Bor oder Bor- und Siliziumcarbid beschichtet sind (sogenannte Borsic-Filamente);
- 25 Tantalcarbid-Netze, beschichtet mit Tantal und Tantaloxid;
- Titandiborid-Drähte oder Titancarbid-drähte, beschichtet mit Tantalcarbid und Tantaloxid;
- Zirkonoxid-Drähte, beschichtet mit Titanborid;
- 30 sowie
- Zirkondioxidfaser beschichtet mit einem Cermet-Material aus Nickel, Silber und Yttriumoxid, vorzugsweise einer Mischung aus 40% Yttriumoxid, 50% Nickel und 10% Silber.

Der erfindungsgemäß vorgesehene Verbundwerkstoff kann aus den genannten Fasermaterialien und elektrochemisch aktiven Materialien nach bekannten Verfahren erhalten werden. Beispielsweise werden die Ausgangsmaterialien mittels Kaltpressung (Strang-Block- oder Iso-Pressung) in die gewünschte Form der Rohre, Stäbe oder Platten gebracht und diese vorgeformten Elektrodenelemente anschliessend heiß gesintert. Alternativ können die Elektrodenelemente direkt durch Heißisopressung erzeugt werden. Weitere Einzelheiten zur Herstellung ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen.

Nach einer alternativen Ausführungsform werden aus anorganisch beschichtetem Wolframgewebe Rohre oder Stäbe geformt, die dann in bekannter Weise in der Hitze mit BCl_3 oder ähnlichen gasförmigen Borverbindungen zur Borierung behandelt werden. Dies kann in ähnlicher Weise auch mit einem ganzen Gewebe-Rohr-Bündel, Gewebe-Stab-Bündel oder Matten-Bündel erfolgen.

Diese elektrisch gut leitenden, dank ihrer Beschichtung gegen den Angriff von Komponenten aus Hochtemperatur-elektrolytischen Prozessen resistenten Faserstoffe werden gegebenenfalls mit gleichen oder anderen elektrochemisch aktiven Komponenten umsinternd bedeckt und darin eingebettet.

Die Beschichtung und/oder die Einbettmasse, jeweils aus elektrochemisch aktivem Material, ist dem Angriff der reaktionsfähigen Komponenten des Elektrolysegeschehens ausgesetzt. In der Praxis zeigt sich, daß es empfehlenswert ist, nach einem Betrieb von

mehreren Jahren das aktive System der Elektrode, nämlich das den elektrischen Strom hauptsächlich führende Gerüst aus Fasermaterial erneut zu umsintern. Dadurch wird die Elektrode reaktiviert.

- 5 Der erfindungsgemäße Aufbau der Elektrode aus einer Kombination von Rohren, Stäben und/oder Platten erlaubt eine besonders einfache Form der Regenerierung, da es lediglich erforderlich ist, auf dem Gerüstmaterial frisches elektrochemisch aktives
- 10 Material aufzubringen und aufzusintern.

- Die einzelnen Elektrodenelemente, nämlich die Rohre, Stäbe oder Platten, können zur Bereitstellung der fertigen Elektrode in beliebiger Form zu Bündeln zusammengefaßt werden, welche ihrerseits aus den
- 15 Rohren, Stäben, Platten oder deren Kombinationen bestehen. Der Zusammenhalt der einzelnen Elektroden-elemente untereinander kann über eine Sinterverbindung erfolgen, durch aufgetragenen Kitt oder sonstige anorganische Klebmittel. Vorzugsweise
- 20 ist eine elektrisch leitende Verbindung zwischen den einzelnen Elektrodenelementen vorgesehen, um eine gleichmäßige Stromverteilung innerhalb der gesamten Elektrode zu gewährleisten.

- Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese einzuschränken.
- 25

Beispiel 1:

5 kg platinierter Kohlenstoff-Kurzfasern, 1 kg Zink-
oxid, 40 kg Zinnoxid und 4 kg Phenolharz werden
sorgfältig miteinander vermischt, und das erhal-
tene Gemisch bei Raumtemperatur zu Rundstäben,
Sechskantstäben oder Rohren extrudiert. Durch
die Extrusion findet eine Ausrichtung der Kurz-
fasern in Preßrichtung statt. Die extrudierten
Körper werden eine Zeit lang bei Temperaturen bis
max. 250°C gehalten, um das Hilfsbindemittel (Phenol-
harz) zu kondensieren und auszuhärten. Anschliessend
werden die vorgeformten Elektroden-elemente 18 h lang
bei 1000 bis 1100°C gesintert. Sofern die Elektroden-
elemente bei dieser Sinterung einander berührend an-
geordnet gehalten werden, erfolgt eine Zusammen-
sinterung der Elektroden-elemente zur fertigen Elektrode.

Beispiel 2:

Wie es oben angegeben ist, wird auf Kohlenstoff-Fasern
eine Beschichtung aus unterstöchiometrischem Tantal-
carbid (der ungefähren Zusammensetzung $TaC_{0,85}$) auf-
gebracht. Der Tantalcarbidbelag wird teilweise mit
einer Deckschicht aus Platin versehen. 3 kg dieser
Fasern werden mit 2 kg Bariumtitanat (der Zusammen-
setzung $Ba(Pt_{0,1}Ti_{0,9})O_3$), 19 kg Zinnoxid und 1 kg
Yttriumoxid vermischt. Der gesamte Ansatz von 25 kg
wird bei 1400°C 24h lang zu Platten und Stäben
sintergepresst.

Beispiel 3:

0,1 kg Borfasern, 0,1 kg Siliziumcarbidfasern, 3 kg
Tantalspulver und 0,3 kg Phenolharz werden sorgfältig
mit einander vermischt, und das erhaltene Gemisch
kaltisostatisch zu Sechskantstäben gepresst. Die
erhaltenen Stäbe werden mässig erwärmt, um das Phenol-
harz zu kondensieren und auszuhärten. Danach werden
die Stäbe in Graphitpulver eingebettet und unter

Argonschutzgas 24h lang auf 1800°C erhitzt. Hierbei entsteht ein Verbundwerkstoff mit Tantalcarbidoberfläche.

Beispiel 4:

- 5 Rovings aus Kohlenstoff-Fasern werden mittels bekannter Maßnahmen (beispielsweise Wetwindung) zu einem mehrdirektional gerichteten Skelett verarbeitet, dessen elektrisch leitende Vorzugsrichtung in der Längsachse liegt. Das Skelett wird mit einem Gemisch aus
- 10 Pech und Schwefel stabilisiert und in dieser Form zu einem Rohr gewickelt und danach ausgehärtet. Mittels einer Vakuum-Druck-Imprägnierung wird auf diesem Rohr ein Tränkmittel aufgebracht. Das Tränkmittel besteht aus einer Aufschlämmung von Furfurylalkohol/Phenol-
- 15 harz/Zirkondioxid und Palladiumpulver in der Tränkflüssigkeit, (mit einem Zirkondioxidanteil von 30 % und einem Palladiumanteil von 10 %). Anschließend wird bei mäßig hohen Temperaturen thermisch ausge-
- 20 härtet und danach im Verlauf von 24h eine Hochtemperatursinterung im Vakuum-Induktionsofen bei 1800°C durchgeführt.

Beispiel 5:

- Man gibt 30 kg Zinnoxid (SnO_2), 7 kg Yttriumoxid (Y_2O_3), 5 kg Braunstein (MnO_2) und 2 kg Wismuthoxid
- 25 (Bi_2O_3) in eine Kugelmühle und führt 100 Min. lang eine Naßmahlung durch. Danach wird ein Schlicker mit einer Viskosität von etwa 0,2 bis 1,0 Poise (bei 20°C) erhalten. In diesen Schlicker werden anschließend
- 30 5 kg versilberte Kohlenstofffasern eingerührt und die gesamte Aufschlämmung bei 110°C getrocknet. Die erhaltene Masse wird erneut zerkleinert, aufgemahlen, gesiebt und nach zusätzlicher Einbringung von versilberten Kohlenstofffasern im Zentrum der Preß-
- 35 form 24 h lang bei 1400°C heißisostatisch zu Elektrodenelementen verpreßt. Damit erhält man einen zentrisch elektrisch gut in Längsrichtung leitenden Sinterkörper, dessen äußere Partien ebenfalls von versilberten Kohlenstofffasern durchsetzt sind.

Beispiel 6:

30 kg Zinnoxid (SnO_2), 3 kg Silberoxid (Ag_2O),
 3 kg Rutheniumoxid (RuO_2) und 4 kg Kobaltoxid (Co_2O_3)
 werden im Dispergator im Kreislaufverfahren bei
 5 8000 U/min miteinander vermischt, und das erhaltene
 Gemisch anschliessend 100 min. lang in einer Kugel-
 mühle nass vermahlen. Die erhaltene Aufschlämmung
 wird thermisch eingedickt bis eine Viskosität des
 Schlickers von 2,5 bis 4,5 P se (bei 20°C) erreicht
 10 ist. Danach wird die Masse sprühgetrocknet (bei
 etwa $390-410^\circ\text{C}$). Hierbei werden Granulatteilchen
 mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 0,1 bis
 0,3 mm erhalten. Dieses Granulat wird auf ein Misch-
 gewebe aus metallisch leitenden Fasern, wie versilber-
 15 ten Kohlenstofffasern, die mit einem Rutheniumoxid-
 coating versehen sind, unter Druck heissostatisch
 aufgesintert, um entsprechende Elektroden Elemente
 zu erhalten.

Beispiel 7:

20 Zirkondioxidfasern mit einem Schmelz- und Erweichungs-
 punkt von etwa 2700°C , einer Dichte von $4,84 \text{ g/cm}^3$
 und einem Elastizitätsmodul von $350\,000 \text{ N/mm}^2$ werden
 mit einem pulverförmigen Cermet-Material aus 40%
 Yttriumoxid, 50% Nickel und 10% Silber (also einer
 25 Substanzkombination $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,4}(\text{Ni})_{0,5}(\text{Ag})_{0,1}$) ver-
 mischt und aus diesem Gemisch mittels Kaltpressung
 (Strang-, Block- oder Isopressung) Rohre, Stäbe
 oder Platten erzeugt. Diese Elektroden Elemente werden
 anschliessend heiß gesintert; beispielsweise werden
 30 Stäbe mit einem Durchmesser von 10 mm erzeugt.

Ein Bündel aus solchen Stäben wurde zu einer Elek-
 trode zusammengesintert und die erhaltene Elektrode
 in Schmelzelektrolysen eingesetzt; beispielsweise
 35 in eine Schmelze aus 32% AlCl_3 , 35% NaCl und 33% BaCO_3

bei einer Badtemperatur zwischen 690 und 720°C oder in eine Schmelze aus 42% MgCl_2 , 33% KCl und 25% NaCl bei einer Badtemperatur zwischen 650 und 700°C eingetaucht. Die Elektrolyse wurde bei einer Stromdichte von 0,75 A/cm² durchgeführt. Nach einer Elektrolyse-
5 dauer von 100 Tagen konnte an der Elektrode kein messbarer Verschleiß festgestellt werden.

Beispiel 8:

10 Mit einer Nickelschicht versehene Kohlenstoff-Fasern wurden in ein elektrochemisch aktives Cermet-Material aus 70% Yttriumoxid, 45% Nickel und 5% Palladium eingebettet und dieser Verbundwerkstoff zu Elektroden-
15 elementen geformt. Ein Bündel dieser Elektroden-elemente wurde zu einer Elektrode zusammengefasst und diese Elektrode in eine Schmelze aus 89% Na_3AlF_6 , 5% AlF_3 , 6% Al_2O_3 oder in eine Schmelze aus 88% Na_3AlF_6 , 5% AlF_3 , 6% Al_2O_3 und 1% LiCl_3 eingetaucht. Die
20 Schmelzelektrolyse wurde bei einer Stromdichte von 0,75 A/cm² durchgeführt. Nach einer Elektrolyse-dauer von 120 Tagen konnte an der Elektrode kein messbarer Verschleiß festgestellt werden.

Beispiel 9:

25 An einer Anzahl erfindungsgemässer Elektroden wurde der Verschleiß in verschiedenen Elektrolyten unter Schmelzelektrolysebedingungen untersucht. Die Elektroden bestanden aus den nachfolgenden Verbundwerkstoffen:

- 30 a) Kohlenstofffasern mit einer Grundsicht aus Tantalcarbid, einer Zwischenschicht aus metallischem Tantal und einer Deckschicht aus Tantaloxid;
- b) Kohlenstofffasern mit einer Grundsicht aus
35 metallischem Platin und einer Deckschicht aus

Titancarbid;

- c) Bor-Siliziumcarbid-Fasern mit einer Grundsicht aus metallischem Platin und einer Deckschicht aus $\text{Ba}(\text{Pt}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$; und
- 5 d) Zirkonoxidfasern mit einer Deckschicht aus Tantaloxid mit Ta_2WO_8 .

Aus diesen Verbundwerkstoffen wurden Elektroden der nachfolgenden Formen geformt:

- 10 1) Elektroden aus einem zusammengefassten Rohrbündel; jedes Rohr hatte einen Rohrdurchmesser von 1 cm bei einem lichten Innenraum von 0,2 cm. Die Kontaktierung erfolgte mit Platindrähten oder platinisiertem Eisen;
- 15 2) Elektroden aus zu einem Bündel zusammengefassten Rundstäben; jeder Stab hat einen Durchmesser von 1 cm; die Kontaktierung erfolgte mit platinisiertem Eisen; und
- 20 3) Aneinandergeheftete Faserwerkstoffmatten mit einer Mattenstärke von 1 cm; die Kontaktierung erfolgte mittels Platin.

Die Schmelzelektrolyse wurde in Elektrolyten der nachfolgenden Zusammensetzung durchgeführt:

- 25 A) 89% Na_3AlF_6 , 5% AlF_3 , 6% Al_2O_3 bei einer Badtemperatur von 880 bis 960°C;
- B) 32% AlCl_3 , 35% NaCl , 33% BaCO_3 bei einer Badtemperatur von 690 bis 720°C;
- 30 C) 39% MgCl_2 , 61% KCl bei einer Badtemperatur von 650 bis 700°C;
- D) 42% MgCl_2 , 33% KCl , 25% NaCl bei einer Badtemperatur von 650 bis 700°C; und
- E) einem Elektrolyten aus anfänglich einem Teil CeCl_2 auf einen Teil CaCl_2 , dessen Zusammensetzung schrittweise auf vier Teile CeCl_2 auf einen Teil CaCl_2
- 35

verändert wurde; die Badtemperatur betrug 800-
bis 950°C.

Im einzelnen wurden die Schmelzen in Elektrolyse-
5 zellen aus Hartgraphittiegeln mit einem Fassungsver-
mögen von ca. 4 kg erzeugt, welche indirekt oder
durch den direkten Stromdurchgang beheizt wurden.
Als Kathode diente das Kohle/Graphit-Material des
Tiegels. Dadurch wurden Elektrodenverhältnisse ge-
10 währleistet, wie sie heute in hochbelasteten Elektro-
lysezellen bestehen. Der Tiegelrand war mit einem an-
gesinterten Gemisch aus hochgesintertem hocheinem
 Al_2O_3 geschützt, um unkontrollierte Rückreaktionen
zu verhindern. Die jeweilige Elektrode (Durchmesser 5
15 cm) war bis zu einer Tiefe von 10 cm in die Schmelze
eingesetzt. Die Elektrolyse erfolgte bei Stromdichten
zwischen 0,5 und 1 A/cm². Nach einer Elektrolyse-
dauer von jeweils 250 h wurde der in der nachstehenden
Tabelle angegebene Verschleiß der einzelnen Elektroden
20 ermittelt.

	Elektrode	Schmelze	Verschleiß (g/100 h)
	1 a	A	0,12
25	1 a	C	0,06
	1 a	E	0,08
	1 b	A	0,09
	1 a	B	0,05
	2 c	A	0,09
30	2 c	B	0,05
	2 a	B	0,10
	3 b	E	0,12
	3 a	E	0,12

Ersichtlich liegt der Verschleiß dieser erfindungsgemässen Elektroden um etwa 0,1 g/100h Elektrolysedauer. Für eine weitere Gruppe erfindungsgemässer Elektroden wurden Verschleißraten von etwa 0,05 bis
5 0,20 g/100 h Elektrolysedauer ermittelt. Damit weisen die erfindungsgemässen Elektroden einen erheblich geringeren Verschleiß als bekannte Elektroden auf, denn für die bislang bekannten Elektroden liegt die Verschleißrate bei etwa 0,7 bis 10 g/100 h
10 Elektrolysedauer.

Die erfindungsgemässen Elektroden zeigen einen erheblich verringerten Innenwiderstand gegenüber bekannten gesinterten Elektroden aus Massivkeramik. Dies be-
15 ruht auf den minimalen Stromleitwegen vom stromführenden Faserkern zur elektrochemisch aktiven Oberfläche und auf der erheblich vergrösserten elektrochemisch aktiven Oberfläche infolge der Porösstruktur des Verbundwerkstoffs. Damit weisen erfindungsgemässe
20 Elektroden eine wesentlich höhere Standfestigkeit und höhere Beständigkeit gegenüber elektrochemischen und chemischen Angriffen an den Bindemitteln auf.

Schliesslich ist die Beständigkeit der erfindungsgemässen Elektroden gegen den bekannten heftigen
25 chemischen Angriff bei Stromabschaltung erheblich vergrössert. Während bekanntlich bei SnO_2 -Elektroden durch aluminothermische Reaktion bei Stromabschaltung häufig eine Zerstörung auftritt, wurden bei
30 erfindungsgemässen Elektroden in keinem Falle ähnliche Erscheinungen beobachtet.

Patentansprüche:

1. Regenerierbare, formstabile Elektrode für Hochtemperaturanwendungen, insbesondere für die Schmelzelektrolyse, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Elektrode aus einer Anzahl Rohren, Stäben und/oder Platten gebildet ist, die jeweils
5 eine Vorzugsrichtung übereinstimmend mit der Stromführungsrichtung aufweisen; welche Rohre, Stäbe und Platten aus anorganischen, den elektrischen Strom leitenden Fasern und wenigstens einem elektrochemisch aktiven Material bestehen; wobei diese
10 Fasern mit ihrer Längsrichtung im wesentlichen in dieser Vorzugsrichtung angeordnet sind.
2. Elektrode nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die anorganischen Fasern beschichtete Fasern sind, deren Beschichtung aus elektrochemisch aktivem Material besteht.
15
3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die gegebenenfalls beschichteten Fasern in eine Masse
20 aus elektrochemisch aktivem Material eingebettet sind.
4. Elektrode nach Anspruch 2 oder 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Beschichtung aus einer oder mehreren Lagen, insbesondere aus Doppeldeckschichten besteht.
25
5. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß auf den Fasern eine haftvermittelnde Zwischenschicht

aufgebracht ist, welche die Haftung zur Faserbeschichtung oder zur Einbettmasse aus elektrochemisch aktivem Material erhöht.

5 6. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 40% der Faseroberfläche mit Haftvermittler und/oder elektrochemisch aktivem Material bedeckt sind.

10 7. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern bestehen aus:

- a) Kohlenstoff (C); oder
- b) Bor (B) und/oder Siliciumcarbid (SiC); oder
- 15 c) Tantalcarbid (TaC) oder Wolframcarbid (WC); oder
- d) einem Gemisch aus Kohlenstoff und einem unterstöchiometrischen Tantalcarbid (TaC_x bis 1); oder
- 20 e) unterstöchiometrischem Tantalcarbid (TaC_x bis 1) und unterstöchiometrischem Niobcarbid (NbC_x bis 1); oder
- f) unterstöchiometrischem Tantalcarbid (TaC_x bis 1) und unterstöchiometrischem Niobcarbid (NbC_x bis 1) und
- 25 Kohlenstoff.

8. Elektrode nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial in monokristalliner oder polykristalliner Form vorliegt.

9. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktive Material der Faserbeschichtung und/oder der Einbettmasse besteht aus:

- 5 a) einem Metallearbid, Metalleborid, Metalle-
 nitrid und/oder elementarem Metall; oder
 b) Tantal, Tantalcarbid und/oder Tantaloaid;
 oder
 c) einzelnen oder mehreren Bariumtitanaten
10 der Zusammensetzung

 $\text{Ba(Pt}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{)}_3$,
 $\text{Ba(Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{)}_3$,
 $\text{Ba(Pt}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{)}_3$,
 $\text{Ba(Pd}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{)}_3$; oder
15 d) einem Cermet aus zwei Metallen und einem
 Übergangsmetalloaid.

10. Elektrode nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktive Material (d) ein Cermet aus Nickel,
20 Silber und Yttriumoxid ist.

11. Elektrode nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrochemisch aktive Material (d) ein Cermet aus Nickel,
Palladium und Yttriumoxid ist.

25 12. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls beschichteten Fasern zu Faserbündeln zusammengefaßt sind.

13. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß
sich die gegebenenfalls beschichteten Fasern ununter-
brochen von einem Ende zum anderen Ende der Rohre,
5 Stäbe und Platten in deren Vorzugsrichtung erstrecken.
14. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Rohre, Stäbe und Platten aus Kordeln, Geweben
oder Filzen gebildet sind, welche Kordeln, Gewebe
10 oder Filze ihrerseits aus den gegebenenfalls be-
schichteten Fasern bestehen.
15. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Rohre, Stäbe und/oder Platten zu Bündeln zusam-
mengefaßt sind, welche Bündel ihrerseits aus Rohren,
15 Stäben, Platten oder deren Kombinationen bestehen.

1/2

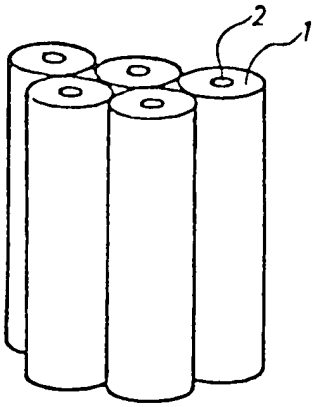


Fig. 1

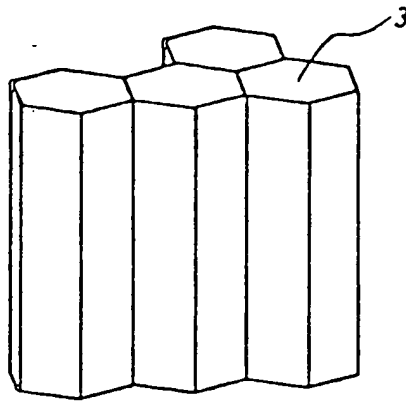


Fig. 2

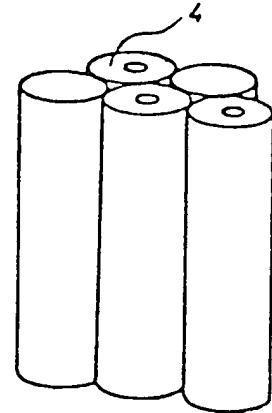


Fig. 3

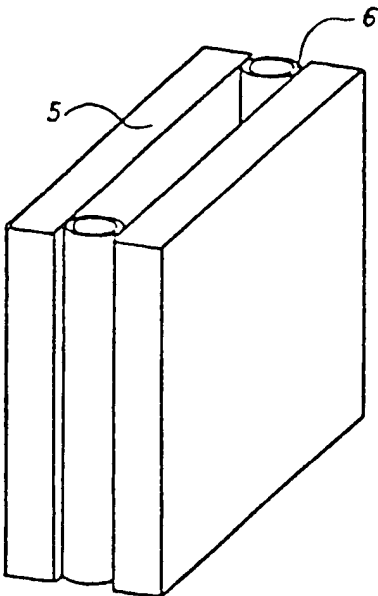


Fig. 4

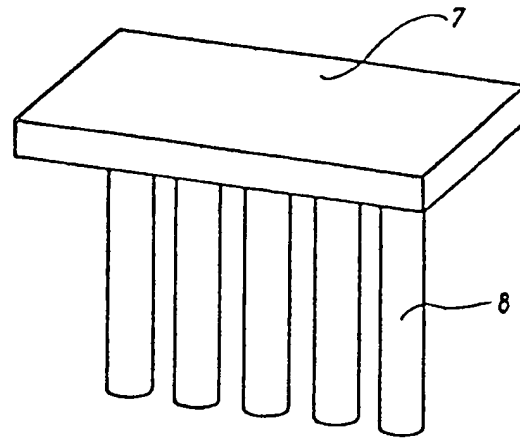


Fig. 5

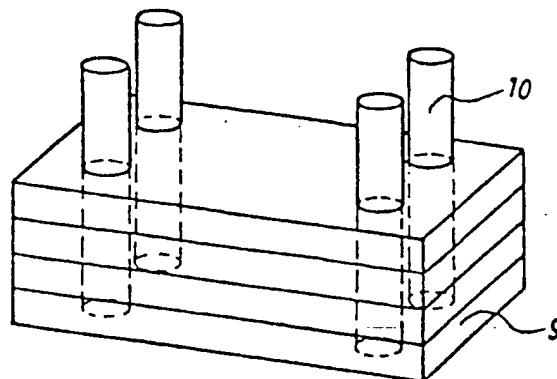


Fig. 6

2/2

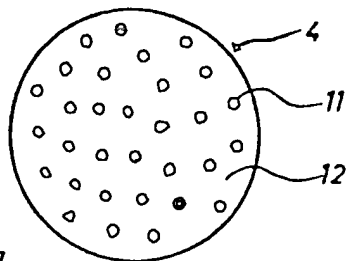


Fig. 7

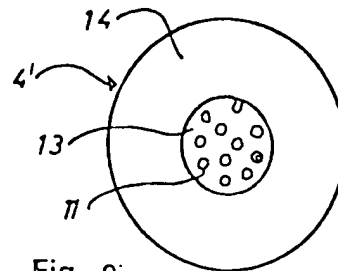


Fig. 8

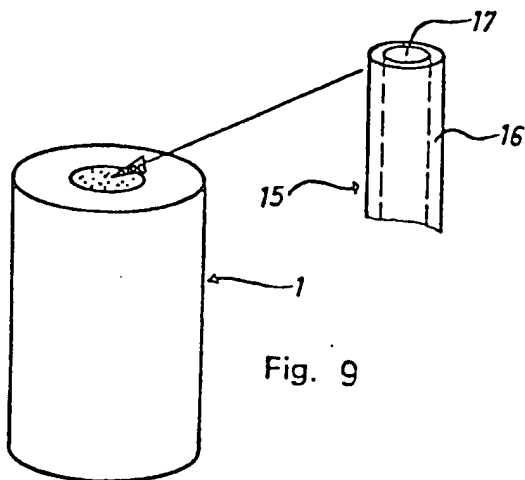


Fig. 9

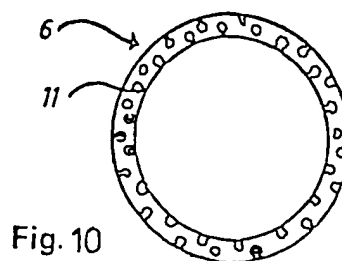


Fig. 10

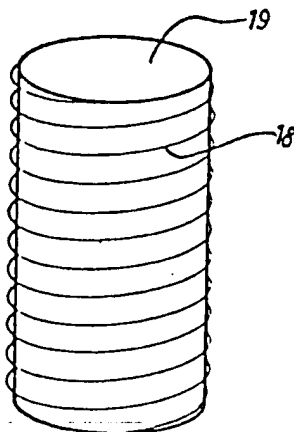


Fig. 12

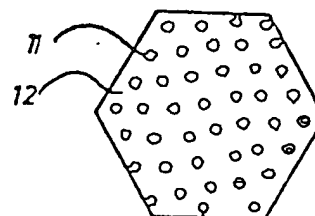


Fig. 11



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0022921

Nummer der Anmeldung

EP 80103126.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>AT - B - 339 061</u> (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG) + Patentansprüche + --	1	C 25 C 3/12 C 25 C 7/02
	<u>DE - A - 2 059 866</u> (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG) + Patentansprüche + --	1	
	<u>DE - A1 - 2 547 168</u> (SUMITOMO) + Patentansprüche 1-15 + ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 25 C
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument 6: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
WIEN	29-09-1980		ONDER